

特開 2 0 0 3 - 1 4 6 6 4 8 実施例の英訳 (機械翻訳)

[0039] *English translation of examples of JP-A-2003-146648*
[example] *(machine translation)*

Hereafter, a example and comparative example are given, and invention is explained still more concretely.

[0040] It supplied into the temperature flame which example 1-6 comparative example 1-10 natural quartzite is formed by pulverization, and is formed of combustion with LPG and oxygen in the grind, melt and conglobulation processing were performed, and spherical amorphous silicas powdered was obtained.

16 sorts of powder A-P which adjusts flame formation conditions, raw size, raw material supply, classifier conditions, blending condition, etc., and is shown in Table 1 and Table 2 was manufactured.

Specifically, adjustment of raw sizes and multistage sieving process of powder after spheroidization performed adjustment of the diameter of the maximum, the mode diameter, and a median diameter.

Adjustments of particle size distribution skewness was performed by adjusting the amounts of mixtures, such as a coarse particle obtained by the above operations, inside particles, particulates, and an ultrafine particle.

Namely, what is necessary is just to, carry out multi-ingredient abundant mixture of the particles components of various particle sizes on the other hand, that what is necessary is just to carry out little mixture of other particle ingredients at the particles components to which a certain particle sizes was equal in order to make skewness small, in order to enlarge skewness.

Specific surface adjustment was performed by adding the ultrafine powders which owns various particle diameter and specific surface area, and control of sphericity was performed by adjusting flame formation conditions and the amount of material provisioning.

[0041] average sphericity of each amorphous rate of spherical amorphous silica powder A-P was 0.90 or more 99% or more.

The particle size distribution of such powder was probed and it asked for the skewness, the diameter of the maximum, and the mode diameter, and the median diameter.

The diameter of the maximum near the domain of 0.2-1.2 μm , near the domain of 3-10 μm , and in near the domain of 30-70 μm was shown in Table 1 and Table 2 as P1, P2, and P3, respectively.

Furthermore, it asked for the ratio (S_B/S_C) of the specific surface area S_B probed by BET method, and the theoretical specific surface area S_C calculated according to article size distribution.

[0042] In order to evaluate the characteristic as a filler of the charge of an IC package of the obtained spherical amorphous silica powder, To spherical amorphous silica powder

A-P90% (it is masse % and the not more than the same), 4.2% of 4, 4'-bis (2, 3-epoxypropoxy)-3, 3', 5, 5'-tetramethylbiphenyl-type epoxy resin, 4.3% of phenolic resin, triphenylphosphine 0.2% and γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane 0.5%, After adding carnauba wax 0.5% and carrying out a dry blend by the Henschel mixers carbon blacks 0.3%. The heating mull of the obtained blend was carried out with the said direction engagement twin screw extrusion kneader (D= 25mm of diameters of a bis, kneading disk length 10Dmm, 150rpm of paddle speed, amount of discharge 5 kg/h, heater temperatures 105-110C).

After cooling a pellet with a cooling press, it ground and Semiconductors encapsulating materials was obtained.

The melt viscosity of material and the number of package void generating which were obtained were evaluated according to the method shown below.

Those results are shown in Table 1 (embodiment) and 2 (comparative example).

[0043] melt viscosity

The doublet Semiconductors encapsulating materials fabricated so that it might become the diameter of 1cm, the weight of 3g, and 90% or more of rates of filling in the cylinder of the fluctuations type flow tester which heated to 175°C was put, and melt viscosity was calculated by times and relationship with the piston position by measurement.

In addition, the conditions of quantity-sized type flow testor were made into the heater temperatures 175°C, Di hole 0.5mm in diameter, the Di hole length of 0.1mm, 11mm of diameters of a piston, and 5kg of load.

[0044] package void

160 pin QFP (Quad Flat Package; 28mm x 28mm) 3.6mm in thickness and 30 simulation IC chip sizes 15mmx15mm semiconductor packages were produced employing the transfer press, the number of void of 0.1mm or more which remains in a package was counted employing the ultrasonics defectoscope, and void's number of the sum totals was calculated. Transfer moldings condition were made into mold temperature 175°C, moldings pressures 7.4MPa, and retaining pressure time 90 seconds.

[0045]

[Table 1]

[0046]

[Table 2]

[0047] It turns out that it is in a level with melt viscosity low Semiconductors encapsulating materials which it fills up with the present spherical mineral powders, and becomes even if filling factor of mineral powder is 90% or more, and the low number of package void generating so that clearly from list 1 and 2.

Table 1
【表1】

| | example 1 | example 2 | example 3 | example 4 | example 5 | example 6 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| powder | A | B | C | D | E | F |
| skewness (-) | 0. 8 | 1. 0 | 1. 3 | 0. 7 | 1. 2 | 1. 3 |
| P 1 (μm) | なし | 0. 4 | 0. 4 | 0. 7 | 0. 7 | 1. 5 |
| the diameter P 2 (μm) of the maximum | 5. 1 | 7. 6 | 5. 1 | 5. 1 | 7. 6 | 5. 1 |
| P 3 (μm) | 39. 8 | 39. 8 | 39. 8 | 55. 1 | 55. 1 | 39. 8 |
| mode diameter (μm) | 39. 8 | 39. 8 | 39. 8 | 55. 1 | 55. 1 | 39. 8 |
| median diameter (μm) | 22. 5 | 15. 5 | 9. 4 | 30. 1 | 11. 9 | 39. 8 |
| the ratio of specific surface S_B/S_C (—) | 1. 9 | 2. 0 | 2. 2 | 1. 8 | 2. 0 | 2. 4 |
| the number of less than 50nm particles (number) | 7 | 5 | 9 | 3 | 4 | 7 |
| melt viscosity (Pa · s) | 20 | 18 | 16 | 19 | 14 | 19 |
| package void (number) | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 2 |

Table 2
[表 2]

| | comparative example 1 G | comparative example 2 H | comparative example 3 I | comparative example 4 J | comparative example 5 K | comparative example 6 L | comparative example 7 M | comparative example 8 N | comparative example 9 O | comparative example 10 P |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| powder | | | | | | | | | | |
| skewness (-) | 2.3 | 0.5 | 0.9 | 1.6 | 1.0 | 1.7 | 0.6 | 1.8 | 1.2 | 1.4 |
| the diameter of the maximum P 1 (μm) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.1 |
| P 2 (μm) | 5.1 | 5.1 | 15.6 | 5.1 | 5.1 | 5.1 | 5.1 | 3.2 | 1.5 | なし |
| P 3 (μm) | 39.8 | 39.8 | 39.8 | 25.7 | 76.1 | 39.8 | 55.1 | 33.2 | 39.8 | 39.8 |
| mode diameter (μm) | 39.8 | 39.8 | 39.8 | 25.7 | 76.1 | 5.1 | 55.1 | 33.2 | 39.8 | 39.8 |
| median diameter (μm) | 8.2 | 32.4 | 17.7 | 11.8 | 35.9 | 9.6 | 41.2 | 4.7 | 12.3 | 35.4 |
| the ratio of specific surface S_B/S_C (-) | 2.4 | 1.7 | 1.9 | 2.2 | 1.6 | 2.3 | 1.7 | 2.3 | 2.7 | 2.5 |
| the number of less than 50nm particles (number) | 15 | 6 | 29 | 34 | 11 | 27 | 5 | 11 | 21 | 86 |
| netl viscosity (Pa · s) | 23 | 27 | 25 | 22 | 21 | 29 | 27 | 28 | 29 | 31 |
| package void (number) | 8 | 5 | 6 | 7 | 6 | 8 | 11 | 10 | 5 | 7 |

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-146648

(P2003-146648A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト*(参考)

C 0 1 B 33/18

C 0 1 B 33/18

Z 4 G 0 7 2

C 0 8 K 7/18

C 0 8 K 7/18

4 J 0 0 2

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

4 M 1 0 9

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

R

23/31

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-349953(P2001-349953)

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(22)出願日 平成13年11月15日(2001.11.15)

(72)発明者 西 泰久

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72)発明者 古沢 哲也

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72)発明者 中島 政美

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 球状無機質粉末およびこれを充填した樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】無機質粉末の充填率が高くても、溶融粘度が低く、成形時のパッケージボイドが少ない半導体封止材料を得るのに好適な球状無機質粉末および樹脂組成物を提供する。

【解決手段】頻度粒度分布の歪度が0.6~1.8、少なくとも3~10 μ mの領域および30~70 μ mの領域に極大径を有し、かつ最頻径が30~70 μ m、中位径が5~40 μ mであることを特徴とする球状無機質粉末。0.2~1.2の領域に極大径を有することが好ましい。BET法により測定した比表面積 S_b と粒度分布により計算した理論比表面積 S_c との比(S_b/S_c)が2.5以下であることが好ましい。50nm未満の粒子を実質的に含有しないことが好ましい。球状無機質粉末が非晶質シリカであることが好ましい。本発明の球状無機質粉末が樹脂に充填されてなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 頻度粒度分布の歪度が0.6～1.8、少なくとも3～10 μ mの領域および30～70 μ mの領域に極大径を有し、かつ最頻径が30～70 μ m、中位径が5～40 μ mであることを特徴とする球状無機質粉末。

【請求項2】 頻度粒度分布の歪度が0.6～1.8、少なくとも0.2～1.2、3～10 μ m、30～70 μ mの領域に極大径を有し、かつ最頻径が30～70 μ m、中位径が5～40 μ mであることを特徴とする球状無機質粉末。

【請求項3】 BET法により測定した比表面積 S_b と粒度分布により計算した理論比表面積 S_c との比(S_b/S_c)が2.5以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の球状無機質粉末。

【請求項4】 50nm未満の粒子を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1、2又は3記載の球状無機質粉末。

【請求項5】 球状無機質粉末が非晶質シリカであることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の球状無機質粉末。

【請求項6】 請求項1～5記載のいずれかの球状無機質粉末を樹脂に充填させてなることを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、球状無機質粉末およびこれを充填した樹脂組成物に関する。詳しくは、無機質粉末の充填率が高くても熔融粘度が低く、成形時のパッケージボイドが少ない半導体封止材料を得るために好適な球状無機質粉末および樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型軽量化、高性能化の動向に対応して、半導体パッケージの小型化、薄型化、狭ピッチ化が益々加速している。またその実装方法も配線基板などへの高密度実装に好適な表面実装が主流になりつつある。このように半導体パッケージおよびその実装方法が進展する中、半導体封止材料にも高性能化、特に半田耐熱性、耐湿性、低熱膨張性、機械的特性、電気絶縁性などの機能向上が要求されている。これらの要求を満たすためエポキシ樹脂に無機質粉末、特に非晶質シリカ粉末を充填した樹脂組成物が一般に用いられており、半導体封止材料の90%近くがこの樹脂組成物によるものである。この半導体封止材料に充填される無機質粉末は、半田耐熱性、耐湿性、低熱膨張性、機械的強度向上の観点から、エポキシ樹脂に高充填させることが望ましい。

【0003】しかしながら、無機質粉末を高充填することの問題は、半導体封止材料の熔融粘度を上昇させ、未充填、ボイド発生などの成形加工上の不良を増大させる

ことである。半導体パッケージ内部はリードフレーム、半導体素子、ボンディングワイヤーなどにより構成されているが、高密度実装技術および微細加工技術の進歩にともなうボンディングワイヤーの形状の複雑化、本数の増加、リードフレーム形状の複雑化などにより、半導体封止材料を熔融、流動充填させる過程において、巻き込まれた気泡が抜けず、ボイドが発生しやすくなってきており、この現象が成形加工上、好ましくない問題としてますますクローズアップされている。

【0004】この問題に対し、無機質粉末の形状や粒度分布を最適化する試み、あるいはエポキシ樹脂やフェノール樹脂硬化剤などの樹脂成分の粘度を封止形成される温度域において極めて小さくすることによって、熔融粘度を低く保ち、パッケージボイドを低減する試みなどが続けられている。

【0005】無機質粉末の高充填域においても半導体封止材料の熔融粘度を損なわせないようにした無機質粉末側の改善技術としては、ロジウムラ線図で表示した直線の勾配を0.6～0.95とし、粒度分布を広くする方法、ワーデルの球形度で0.7～1.0とし、より球形度を高くする方法、更には平均粒径0.1～1 μ m程度の球状微小粉末を少量添加する方法などが提案されている。

【0006】また、樹脂側の改善技術としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤の熔融粘度を低下させる方法、混練過程での熱履歴による樹脂硬化反応の進行、熔融粘度の上昇を防止するため、配合成分のうち予備混合の段階で硬化反応が進まない原材料を組み合わせこれらの原材料が熔融あるいは軟化するより高い温度で熔融混合した後に熔融混練を行う方法、混練機の選択や混練条件を最適化することにより硬化反応の進行を最小限に抑え、熔融粘度を低く保つ方法などが提案されている。

【0007】これによってかなりの改善がなされたが、それらの技術では今日の電子分野、特に半導体パッケージやその実装方法の急速な進展に対して十分とはいえず、これに応じることができないものとして、無機質粉末の充填率が高くても熔融粘度が低く、成形時のパッケージボイドが少ない半導体封止材料の開発が切望されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、無機質粉末の充填率が高くても熔融粘度が低く、成形時のパッケージボイドが少ない半導体封止材料を得るための球状無機質粉末および樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ある特定の粒度分布、比表面積、球形度を有する球状無機質粉末の充填された半導体封止材料は、90%以上の高充填であっても熔融粘度の上昇とボイド発生を大幅に改善し、しかも樹脂の

種類、性状を問わず同様の挙動を示すことを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】すなわち、本発明は以下のとおりである。

(請求項1) 頻度粒度分布の歪度が0.6～1.8、少なくとも3～10 μm の領域および30～70 μm の領域に極大径を有し、かつ最頻径が30～70 μm 、中位径が5～40 μm であることを特徴とする球状無機質粉末。

(請求項2) 頻度粒度分布の歪度が0.6～1.8、少なくとも0.2～1.2、3～10 μm 、30～70 μm の領域に極大径を有し、かつ最頻径が30～70 μm 、中位径が5～40 μm であることを特徴とする球状無機質粉末。

(請求項3) BET法により測定した比表面積 S_b と粒度分布により計算した理論比表面積 S_c との比(S_b/S_c)が2.5以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の球状無機質粉末。

(請求項4) 50nm未満の粒子を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1、2又は3記載の球状無機質粉末。

(請求項5) 球状無機質粉末が非晶質シリカであることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の球状無機質粉末。

(請求項6) 請求項1～5記載のいずれかの球状無機質粉末を樹脂に充填させてなることを特徴とする樹脂組成物。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明の球状無機質粉末は樹脂組成物、特に半導体封止材料用の充填材として用いると、高充填可能かつ溶融粘度およびボイド発生低減が可能となる。すなわち、本発明の球状無機質粉末はその特定性状を有することにより、これを充填した樹脂組成物は従来の技術では達成できなかった無機質粉末の高充填域における低溶融粘度、ボイド低減を満足させることができるものである。

【0012】本発明の球状無機質粉末は、頻度粒度分布の歪度が0.6～1.8、少なくとも3～10 μm の領域および30～70 μm の領域に極大径を有し、かつ最頻径が30～70 μm 、中位径が5～40 μm であることが必要である。また、より好ましくは、頻度粒度分布の歪度が0.6～1.8、少なくとも0.2～1.2、3～10 μm 、30～70 μm の領域に極大径を有し、かつ最頻径が30～70 μm 、中位径が5～40 μm であることが必要である。このように設計された球状無機質粉末はこれまでに存在せず、樹脂への高充填時における溶融粘度を低くし、パッケージボイドを少なくするために非常に重要な因子である。

【0013】頻度粒度分布の歪度とは、本発明の球状無機質粉末の粒度分布の形を決定する指標であり、後述す

る粗粒子、微粒子、超微粒子などの各粒子成分の存在量バランスを規定する数値である。歪度が小さいということは、頻度粒度分布の形が左右対称に近いことを表し、例えば正規分布の場合は歪度0となる。粒度分布の歪度の値が大きすぎても小さすぎても樹脂に充填した際の粒子の密充填効果による溶融粘度の低減を期待できないため、歪度は0.6～1.8、特に0.7～1.6の範囲であることがより好ましい。

【0014】30～70 μm の極大値に含まれる粒子成分は、樹脂への充填時に核となる粒子成分であり、30 μm 未満だと半導体封止材料の溶融粘度が著しく上昇し、逆に70 μm を越えると成型時に半導体チップを損傷してしまう問題や、ワイヤー切断、ワイヤースイープなどの問題を起こしてしまうので好ましくない。特に40～60 μm の領域であることが好ましい。また、3～10 μm の極大値に含まれる粒子成分は30～70 μm に極大値を有する粒子成分の間隙に入り込むことが可能であり、粒子の充填構造を密にすることができるので、密充填効果による溶融粘度の低下が可能となる。特に核となる粒子成分に対し、0.1～0.2倍程度の粒径を持つとより高充填が可能となり、中でも4～8 μm であることが好ましい。これら2つの極大値を同時に有することで、これまでになかった球状無機質粉末の高充填時における低溶融粘度を達成することができる。

【0015】更に好ましくは、上述の頻度粒度分布において0.2～1.2 μm の領域にも極大値を有することである。0.2～1.2 μm の極大値に含まれる粒子成分は、30～70 μm に極大値を有する粒子成分と3～10 μm に極大値を有する粒子成分とから構成される粒子充填構造の間隙に入り込むことが可能であり、粒子の充填構造をより密にすることができるので、半導体封止材料の溶融粘度が低下し、ボイド発生を著しく低減させることができる。

【0016】また、本発明の球状無機質粉末は、BET法により測定した比表面積 S_b と粒度分布により計算した理論比表面積 S_c との比(S_b/S_c)が2.5以下であることが好ましい。この比が大きいうことはレーザー回折法などの粒度分布測定機では検出できないような超微粒子を多く含有することを意味する。このような超微粒子は球状無機質粉末の高充填時に半導体封止材料を増粘させ、ボイド発生数を上昇させてしまうので、 S_b/S_c の値は2.5以下、特に2.0以下であることがより好ましい。

【0017】本発明の球状無機質粉末の粒度分布は、レーザー回折光散乱法による粒度測定に基づく値であり、粒度分布測定機としては、例えば「モデルLS-230」(ベックマンコールター社製)にて測定することができる。測定に際しては、溶媒には水を用い、前処理として、1分間、ホモジナイザーを用いて200Wの出力をかけて分散処理させた。また、PIDS(Polar

ization Intensity Differential Scattering) 濃度を45~55%になるように調製した。なお、水の屈折率には1.33を用い、粉末の屈折率については粉末の材質の屈折率を考慮した。たとえば、非晶質シリカについては屈折率を1.50として測定した。なお、測定した粒度分布は、粒子径チャンネルが $\log(\mu\text{m}) = 0.04$ の幅になるよう変換して種々の解析を行った。

【0018】本発明でいう歪度については、上記粒度分布測定機によって自動計算(算術計算)が可能である。この測定機の原理は、式、 $G = \sum \{n_c (\bar{X}_c - \bar{X}_A)^2\} / SD^2 \sum n_c$ 、に基づいている。式中、Gは歪度、 n_c は各粒径における粒子の割合(%)、 \bar{X}_c は各粒子の大きさ(μm)、 \bar{X}_A は平均径(μm)、SDは粒度分布の標準偏差(μm)である。なお、平均径は、式、 $\bar{X}_A = (\sum \bar{X}_c \times n_c) / \sum n_c$ 、で求められる。

【0019】本発明でいう極大径とは、球状無機質粉末の頻度粒度分布において、極大径を示す粒子径のことである。最頻径とは、極大径のうち最も高い頻度値を示す粒子径であり、中位径とは、累積粒度分布において累積

値50質量%粒子径のことである。
【0020】また、比表面積 S_v はBET法に基づく値であり、比表面積測定機としては、例えば「モデル4-SORB U2」(湯浅アイオニクス社製)を用いて測定することができる。理論比表面積 S_c についても、上記粒度分布測定機によって自動計算が可能である。この測定機の原理は、式、 $S_c = 6 / (\rho \cdot D)$ 、に基づいている。式中、Dは面積平均粒子径(μm)、 ρ は球状無機質粉末の密度(g/cm^3)である。たとえば、粉末が非晶質シリカであれば2.21である。

【0021】なお、Dは、式、 $D = \sum (n_i \cdot a_i \cdot d_i) / \sum (n_i \cdot a_i)$ 、で求められる。これは、一つの粉末の集団において、粒子径の小さい順から $d_1, d_2, \dots, d_i, \dots, d_k$ の粒子径を持つ粒子が、それぞれ $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_k$ 個あり、また、粒子1個当たりの表面積をそれぞれ $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_k$ とした場合、Dは $D = (n_1 \cdot a_1 \cdot d_1 + n_2 \cdot a_2 \cdot d_2 + \dots + n_i \cdot a_i \cdot d_i + \dots + n_k \cdot a_k \cdot d_k) / (n_1 \cdot a_1 + n_2 \cdot a_2 + \dots + n_i \cdot a_i + \dots + n_k \cdot a_k)$ で求め

られることになる。
【0022】本発明の球状無機質粉末においては、更に50nm未満の粒子を実質的に含有しないことが好ましい。上述したように超微粒子は球状無機質粉末の高充填時に半導体封止材料の熔融粘度を高め、ボイド発生数を著しく上昇させてしまう。特に50nm未満の粒子はその傾向が著しく、本発明の球状無機質粉末においては、このような超微粒子を実質的に含有しないことが好ましい。

【0023】ここで50nm未満の粒子を実質的に含有

しないこととは、電子顕微鏡により倍率50,000倍で撮影した任意の写真100枚中の50nm未満の粒子個数を数え、写真1枚あたりの平均値として換算した値が50個未満程度であることを指す。50nm未満の粒子はより少ない方が好ましいが、平均粒子数50個以上で本発明の効果が急激に失われるといったことはなく、この程度の個数ならば間違いなく発明の効果が発現されるという値である。

【0024】電子顕微鏡写真の撮影は、電界放射型走査電子顕微鏡、例えば「FE-SEM、モデルJSM-6301F」(日本電子社製)を用い、加速電圧15kV、照射電流 3×10^{-11} Aの条件で行う。撮影の前処理として、真空蒸着装置、例えば「モデルJEE-4X」(日本電子社製)で球状無機質粉末に2秒間炭素を蒸着した後、さらに金-パラジウムを60秒間蒸着させる。

【0025】本発明の球状無機質粉末における「球状」の程度としては、平均球形度が0.85以上であることが好ましい。一般に球状無機質粉末の平均球形度を上げれば半導体封止材料中での転がり抵抗が少なくなり、熔融粘度が低下する傾向にあるが、特に粉末の平均球形度を0.90以上とすることで、本発明の効果をより高めることができる。

【0026】平均球形度は実体顕微鏡、例えば「モデルSMZ-10型」(ニコン社製)、走査型電子顕微鏡等にて撮影した粒子像を画像解析装置、例えば(日本アビオニクス社製など)に取り込み、次のようにして測定することができる。すなわち、写真から粒子の投影面積(A)と周囲長(PM)を測定する。周囲長(PM)に対応する真円の面積を(B)とすると、その粒子の真円度は A/B として表示できる。そこで、試料粒子の周囲長(PM)と同一の周囲長を持つ真円を想定すると、 $PM = 2\pi r$ 、 $B = \pi r^2$ であるから、 $B = \pi \times (PM/2\pi)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、球形度 $= A/B = A \times 4\pi / (PM)^2$ として算出することができる。このようにして得られた任意の粒子200個の球形度を求めその平均値を平均球形度とした。

【0027】なお、上記以外の球形度の測定法としては、粒子像分析装置、例えば「モデルDPIA-1000」(シスメックス社製)などにて定量的に自動計測された個々の粒子の真円度から、式、球形度 $= (\text{真円度})^2$ により換算して求めることもできる。

【0028】本発明における球状無機質粉末は、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カルシア等の無機質粉末であり、それらの粉末を単独で用いても二種類以上混合したものでもかまわない。特に、半導体チップと半導体封止材料との熱膨張率を近づけるという点、半田耐熱性、耐湿性、金型の低摩耗性という観点において、結晶質シリカを高温で熔融する方法ないしは合成法で製造された非晶質シリカが最適である。またその非晶

質率は、粉末X線回折装置、例えば「モデルMini Flex」(RIGAKU社製)を用い、CuK α 線の2 θ が26°~27.5°の範囲において試料のX線回折分析を行い、特定回折ピークの強度比から測定することができる。すなわち結晶質シリカは、26.7°に主ピークが存在するが、非晶質シリカでは、ピークは存在しない。非晶質シリカと結晶質シリカが混在していると、結晶質シリカの割合に応じた26.7°のピーク高さが得られるので、結晶質シリカ標準試料のX線強度に対する試料のX線強度の比から、結晶質シリカ混在比(試料のX線回折強度/結晶質シリカのX線回折強度)を算出し、式、非晶質率(%)=(1-結晶質シリカ混在比)×100から非晶質率を求めることができる。

【0029】本発明の球状無機質粉末は、イオン性不純物として抽出水中のNaイオン濃度とClイオン濃度とがそれぞれ1ppm以下、放射性不純物としてU、Th濃度がそれぞれ1ppb以下であることが好ましい。イオン性不純物が多い場合には半導体チップの信頼性、耐湿性に悪影響を与える恐れがある。また放射性不純物が多い場合は、 α 線によるソフトエラーの原因になることが知られており、特に半導体メモリーの封止用として使用する場合には注意が必要である。

【0030】次に、本発明の樹脂組成物について説明する。この樹脂組成物は本発明の球状無機質粉末を樹脂に含有させてなるものである。樹脂組成物中の球状無機質粉末の割合は10~99質量%であることが好ましい。

【0031】本発明で使用する樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネイト、マレイミド変成樹脂、ABS樹脂、AAS(アクリロニトリル-アクリルゴム・スチレン)樹脂、AES(アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム-スチレン)樹脂等を挙げることができる。

【0032】これらの中、半導体封止材料用樹脂としては、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂が好ましい。その具体例をあげれば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールSなどのグリシジルエーテル、フタル酸やダイマー酸などの多塩基酸とエポクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエステル酸エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、アルキル変性多官能エポキシ樹脂、 β -ナフトールノボラック型エポキシ

樹脂、1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、2,7-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、更には難燃性を付与するために臭素などのハロゲンを導入したエポキシ樹脂等である。中でも、耐湿性や耐ハンダリフロー性の点からは、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格のエポキシ樹脂等が好適である。

【0033】エポキシ樹脂の硬化剤については、エポキシ樹脂と反応して硬化させるものであれば特に限定されず、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、クロロフェノール、 α -ブチルフェノール、ノニルフェノール、イソプロピルフェノール、オクチルフェノール等の群から選ばれた1種又は2種以上の混合物をホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド又はパラキシレンとともに酸化触媒下で反応させて得られるノボラック型樹脂、ポリバラヒドロキシルスチレン樹脂、ビスフェノールAやビスフェノールS等のビスフェノール化合物、ピロガロールやフロログルシノール等の3官能フェノール類、無水マレイン酸、無水フタル酸や無水ピロメリット酸等の酸無水物、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン等を挙げることができる。

【0034】本発明の樹脂組成物には、次の成分を必要に応じて配合することができる。すなわち、低応力化剤として、シリコーンゴム、ポリサルファイドゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴム、スチレン系ブロックコポリマーや飽和型エラストマー等のゴム状物質、各種熱可塑性樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂状物質、更にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂の一部又は全部をアミノシリコーン、エポキシシリコーン、アルコキシシリコーンなどで変性した樹脂など、シランカップリング剤として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン等の疎水性シラン化合物やメルカプトシランなど、表面処理剤として、Zrキレート、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤など、難燃助剤として、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 など、難燃剤として、ハロゲン化エポキシ樹脂やリン化合物など、着色剤として、カーボンブラック、酸化鉄、染料、顔料などである。更には、ワックス等の離型剤を添加することができる。その具体例をあげれば、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド類、エステル類、パラフィンなどである。

【0035】特に、高い耐湿信頼性や高温放置安定性が

要求される場合には、各種イオントラップ剤の添加が有効である。イオントラップ剤の具体例としては、協和化学社製商品名「DHF-4A」、「KW-2000」、「KW-2100」や東亜合成化学工業社製商品名「IXE-600」などである。

【0036】本発明の樹脂組成物には、エポキシ樹脂と硬化剤との反応を促進させるために硬化促進剤を配合することができる。その硬化促進剤としては、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン 7、トリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等がある。

【0037】本発明の樹脂組成物は、上記各材料の所定量をブレンダーやヘンシェルミキサー等によりブレンドした後、加熱ロール、ニーダー、一軸又は二軸押し出し機等により混練したものを冷却後、粉碎することによって製造することができる。

【0038】本発明の樹脂組成物を用いて、半導体を封止するには、トランスファーモールド、マルチプランジャー等の公知の成形法が採用される。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例をあげて更に具体的に説明する。

【0040】実施例1～6 比較例1～10

天然珪石を粉碎、その粉碎物をLPGと酸素との燃焼により形成される高温火炎中に供給し、熔融・球状化処理を行って、球状非晶質シリカ粉末を得た。火炎形成条件、原料粒度、原料供給量、分級条件、混合条件などを調整して表1、表2に示される16種の粉末A～Pを製造した。具体的には、極大径、最頻径、中位径の調整は原料粒度の調整と球状化処理後の粉体の多段篩分け操作によって行った。粒度分布歪度の調整は、上記操作で得られた粗粒子、中粒子、微粒子、超微粒子などの混合量を調整することにより行った。すなわち、歪度を小さくするためには、ある粒径の揃った粒子成分に他の粒子成分を少量混合すればよく、一方、歪度を大きくするためには、さまざまな粒径の粒子成分を多成分多量混合すればよい。比表面積の調整は種々の粒径、比表面積を有する超微粉を添加することにより行い、球形度の制御は火炎形成条件、原料供給量を調整することにより行った。

【0041】球状非晶質シリカ粉末A～Pの非晶質率はいずれも99%以上、平均球形度は0.90以上であった。これらの粉末の粒度分布を測定し、歪度、極大径、最頻径および中位径を求めた。0.2～1.2μmの領

域付近、3～10μmの領域付近および30～70μmの領域付近における極大径をそれぞれP1、P2、P3として表1、表2に示した。さらに、BET法により測定した比表面積 S_b と粒度分布により計算した理論比表面積 S_c との比(S_b/S_c)を求めた。

【0042】得られた球状非晶質シリカ粉末の半導体封止材料の充填材としての特性を評価するため、球状非晶質シリカ粉末A～P90%（質量%、以下同じ）に対し、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂4.2%、フェノール樹脂4.3%、トリフェニルホスフィン0.2%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.5%、カーボンブラック0.3%、カルナバワックス0.5%を加え、ヘンシェルミキサーにてドライブレンドした後、得られた配合物を同方向噛み合い二軸押出混練機（スクリー径D=25mm、ニーディングディスク長100mm、バドル回転数150rpm、吐出量5kg/h、ヒーター温度105～110℃）で加熱混練した。吐出物を冷却プレス機にて冷却した後、粉碎して半導体封止材料を得た。得られた材料の熔融粘度とパッケージボイド発生数を次に示す方法に従って評価した。それらの結果を表1（実施例）および表2（比較例）に示す。

【0043】熔融粘度

175℃に加熱した高下式フローテスターのシリンダー内に直径1cm、重量3g、充填率90%以上になるように成形した半導体封止材料ダブレットを投入し、測定により得られる時間とピストン位置との関係により熔融粘度を算出した。なお、高化式フローテスターの条件は、ヒーター温度175℃、ダイ穴直径0.5mm、ダイ穴長0.1mm、ピストン径11mm、荷重5kgとした。

【0044】パッケージボイド

160ピンQFP(Quad Flat Package; 28mm×28mm、厚さ3.6mm、模擬ICチップサイズ15mm×15mm)の半導体パッケージをトランスファー成形機を用いて30個作製し、パッケージ内に残存する0.1mm以上のボイド数を超音波探傷機を用いてカウントし、ボイドの合計数を算出した。トランスファー成形条件は、金型温度175℃、成形圧力7.4MPa、保圧時間90秒とした。

【0045】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 粉体名 | A | B | C | D | E | F |
| 湿度 (-) | 0.8 | 1.0 | 1.3 | 0.7 | 1.2 | 1.3 |
| 最大径 P1 (μm) | なし | 0.4 | 0.4 | 0.7 | 0.7 | 1.5 |
| P2 (μm) | 5.1 | 7.6 | 5.1 | 5.1 | 7.6 | 5.1 |
| P3 (μm) | 39.8 | 39.8 | 39.8 | 55.1 | 55.1 | 39.8 |
| 最頻径 (μm) | 39.8 | 39.8 | 39.8 | 55.1 | 55.1 | 39.8 |
| 中位径 (μm) | 22.5 | 15.5 | 9.4 | 30.1 | 11.9 | 39.8 |
| 比表面積比 S_B/S_C (-) | 1.9 | 2.0 | 2.2 | 1.8 | 2.0 | 2.4 |
| 50nm未満粒子数 (個) | 7 | 5 | 9 | 3 | 4 | 7 |
| 熔融粘度 (Pa·s) | 20 | 18 | 16 | 19 | 14 | 19 |
| パッケージボイド (個) | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 2 |

【0046】

* * 【表2】

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 | 比較例10 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 粉体名 | G | H | I | J | K | L | M | N | O | P |
| 湿度 (-) | 2.3 | 0.5 | 0.9 | 1.6 | 1.0 | 1.7 | 0.6 | 1.8 | 1.2 | 1.4 |
| 最大径 P1 (μm) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.1 |
| P2 (μm) | 5.1 | 5.1 | 15.6 | 5.1 | 5.1 | 5.1 | 5.1 | 3.2 | 1.5 | なし |
| P3 (μm) | 39.8 | 39.8 | 39.8 | 25.7 | 76.1 | 39.8 | 55.1 | 33.2 | 39.8 | 39.8 |
| 最頻径 (μm) | 39.8 | 39.8 | 39.8 | 25.7 | 76.1 | 5.1 | 55.1 | 33.2 | 39.8 | 39.8 |
| 中位径 (μm) | 8.2 | 32.4 | 17.7 | 11.8 | 35.9 | 9.6 | 41.2 | 4.7 | 12.3 | 35.4 |
| 比表面積比 S_B/S_C (-) | 2.4 | 1.7 | 1.9 | 2.2 | 1.6 | 2.3 | 1.7 | 2.3 | 2.7 | 2.5 |
| 50nm未満粒子数 (個) | 15 | 6 | 29 | 34 | 11 | 27 | 5 | 11 | 21 | 86 |
| 熔融粘度 (Pa·s) | 23 | 27 | 25 | 22 | 21 | 29 | 27 | 28 | 29 | 31 |
| パッケージボイド (個) | 8 | 5 | 6 | 7 | 6 | 8 | 11 | 10 | 5 | 7 |

【0047】表1および表2から明らかなように、本発明の球状無機質粉末の充填されてなる半導体封止材料は、無機質粉末の充填率が90%以上であっても熔融粘度が低く、パッケージボイド発生数が低いレベルにあることがわかる。

※ 【0048】

【発明の効果】本発明によれば、無機質粉末の充填率が高くても、熔融粘度が低く、成形時のパッケージボイドが少ない半導体封止材料を得るのに好適な球状無機質粉末および樹脂組成物が提供される。

フロンページの続き

(72)発明者 内田 勤
福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内
(72)発明者 長坂 英昭
福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

Fターム(参考) 4G072 AA26 BB07 BB13 CC18 HH36
JJ03 TT01 TT02 UU01 UU07
4J002 BD121 BN061 BN121 BN151
CC031 CC161 CC181 CD001
CF051 CF211 CM041 CN021
CN031 CP031 DE086 DE136
DF146 DJ016 FA086 GQ05
4M109 AA01 BA01 CA21 EA01 EA03
EB02 EB04 EB07 EB08 EB09
EB12 EB16 EB19 EC01 EC03
EC14 EC20